

昭48-26941

C 08 d 9/08 25(1) B 32
 C 08 c 9/14 25(1) B 22
 B 29 d 7/24 25(1) C 111.82
 C 08 f 37/18 25(5) K 4
 C 08 k 1/20 25(1) A 29
 C 08 j 1/02 25(5) B 34

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)8月17日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑤ 弾力性を有する物品の熱回復特性を改良する方法

⑥ 特 願 昭44-9149

⑦ 出 願 昭44(1969)2月6日

⑧ 発 明 者 五味亮

茨木市下穂積1の1の2日東電気工業株式会社内

同 前田佐治郎

同所

同 伊地知市郎

同所

同 久保悟

同所

⑨ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1の1の2

⑩ 代 理 人 弁理士 安達世殷 外2名

発明の詳細な説明

この発明は有機エラストマーに融点もしくはガラス転移点²⁰が50~200℃の直鎖状ポリマーを添加してなる基材に、光架橋増感剤とさらに必要ならば光活性架橋剤を付与しこれに光を照射することにより、熱回復特性を有し、さらにこれら物品の製造方法に関するものである。

従来、加熱により収縮もしくは拡大しうるチューブは主として、熱可塑性ポリマー例えば電子線架橋ポリエチレン、硬質ポリ塩化ビニルなどより造られていたが、これらは耐熱性、電気的特性に欠けさらに弾力性、柔軟性にも欠け、凹凸部、角部³⁰などを有する物品への被覆は困難もしくは完全密着しにくいものであり、弾力性、伸張性を有する基材からなり熱回復特性を有する物品、例えばチューブ状体などの出現が望まれていた。

一般に加熱収縮性を有するためには、延伸とその凍結が可能であることが必要条件であるが、適当なる弾力性、柔軟性を有するエラストマーの場合³⁵は、その本来の特性より延伸することはできるが、その伸びを止めておくこと、つまり延伸の凍結は常温では不可能であり、常温より50~100℃位低い温度でなければ、可能とはならない。このことは常温において加熱収縮性を保つことが不可能であることを示している。そこで、この有機エラストマーを加熱収縮性もしくは拡大性を有する物品へ応用するためには革新的な手段を講じなければならない。

その手段もしくは方法につき検討した結果、有用で新規なる手段を見出したのが本発明の弾力性を有する物品の熱回復特性を改良する方法である。本発明をさらに詳記すれば有機エラストマーは例えば合成ゴムであり、ジエン系としては、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合物、ブタジエン・アクリロニトリル共重合物、ポリイソブレン、クロロブレン。多硫化物系として、ポリアルキレン・サルファイド。オレフィン系として、イソブチレン重合物、イソブチル・エーテル¹⁰重合物、ブチルゴム、エチレン・プロピレン共重合物、エチレン・プロピレン・ジエンモノマー共重合物、クロロスルホン化ポリエチレン。含フッ素化合物系として、トリフロロ・クロロエチレンービニリデン・フロライド共重合物、ビニリデン・フロライドーヘキサフロロプロピレン共重合物、ジヒドロ・パーフロロ・アルキルアクリレート重合物。ウレタン系として、ポリエステル・イソシアネート縮合物、ポリエーテル・イソシアネート縮合物。ビニル系として、ビニルクロライド重合物、ビニルクロライドービニルアセテート共重合物、アクリル酸エステル重合物、天然ゴムなどの一種もしくは二種以上100重量部(以下部と称す)に対して融点もしくはガラス転移点¹⁵が50~200℃の熱可塑性直鎖状ポリマー例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ

3

塩化ビニリデン、などの一種もしくは二種以上を100部以下添加してなる混合物100部に、光架橋増感剤0.01~20部、さらに必要であれば光活性架橋剤1~50部を付与し、テープ、シート、フィルム、スリーブ、パイプその他形状に成形後光を照射して弾力性を有する物品の熱回復性物性を改良するものである。

本発明において実施される光架橋の特徴は、物品への成形工程と架橋工程とが分離出来るため、十分な架橋が実施出来ることおよび成形不良品をさらに再生出来ること、および大部分のポリマーを架橋することが出来ること、さらに照射設備や保安設備が簡単であることなどであり、他の架橋方法のもつ欠点を除去しうるものである。例えば従来一般に行なわれている化学的架橋剤を用いる熱架橋では成形工程で架橋が同時に行なわれるため、架橋度を上げることが出来なく、また成形工程を容易にすると十分な架橋度が得られないという欠点がある。また電子線、ガンマ線による放射線架橋では、成形工程と架橋工程を分離ができるが、架橋しうるポリマーは限定されること、照射設備や保安設備に莫大な費用がかかるなどの欠点があった。

本発明において有機エラストマー100部に対して熱可塑性直鎖状ポリマーを100部以下好ましくは5~60部としたのは100部以上では有機エラストマーのもつ特徴即ち弾力性、伸縮性がそこなわれるためであり、また5部以下の添加では常温における延伸の凍結が不可能である。また使用する熱可塑性直鎖状ポリマーの融点もしくはガラス転移点が50℃~200℃であるのは、50℃以下であれば常温で凍結することが出来なく、また200℃以上であれば、有機エラストマーとの混合時に有機エラストマーが劣化することがあるからである。

光架橋増感剤とは活性光線を受けて、ポリマー中の活性水素を引き抜く作用のある物または励起状態から光活性架橋剤へ励起エネルギーを伝達するもので、主としてカルボニル化合物などが使用される。例えばベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、2-メチルアンスラキノン、アンスロン、ベンゾインなどの芳香族カルボニル化合物、光増感性のハロゲン原子を有する化合物例えばモノクロル酢酸、四塩化炭素など、その他芳香族

4

の酸、酸アミド、酸エステルおよびその誘導体およびベンズアルデヒド、クロルベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどがある。

その添加量は混合物100部に対して、0.01~20部、好ましくは0.1~5部であり、0.01部以下では、架橋されがたく、20部以上では増感剤自体が高価であること、および活性光線を受けた場合、増感剤相互の再結合が起こるためおよび活性光線の透過を減じるために架橋速度を低下さす一方、架橋後の高分子化合物の諸特性を低下させるためである。

また光活性架橋剤とはその作用機構は不確定であるが、活性光線または増感剤からの励起エネルギーを受け、活性化されてポリマーを架橋へ導くもので、この架橋剤の添加により架橋効率が増大し、架橋速度が早められる。この例としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレートなどのポリエチレングリコールジメタアクリレート類などがある。

その添加量は混合物100部に対して1~50部好ましくは5~10部であり、1部以下ではその添加効果が確められず、また50部以上では架橋密度が高すぎ、柔軟性、じん性が失われ好ましくない。

これらの光架橋増感剤、光活性架橋剤を付与する方法としては、混合物を熱ロールにて混合中に、これら材料を混入する方法や、適当な溶媒にこれら材料を溶解せしめた溶液中に成形物例えばシート状、パイプ状物を浸漬する方法などがある。

光照射源としては、キセノンランプ、低圧および高圧もしくは超高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、太陽光線などの150~600mμの遠紫外から可視領域の光線を放出するものであれば有効である。

本発明のより具体的な弾力性を有する物品の熱回復特性を与える方法を以下述べる。

有機エラストマー100部に熱可塑性直鎖状ポリマー100部以下および光架橋増感剤0.01~20部、必要に応じて光活性架橋剤1~50部を混合し、テープ、フィルム、シート、スリーブ、パイプその他形状に成形後、光照射(照射時間は、使用エラストマー、ポリマー増感剤、架橋剤の種類および添加量、光源の種類および照射距離によ

り異なるが、数分から数十分間である)する。その後熱可塑性直鎖状ポリマーの融点もしくは転移点以上の温度に加熱し、延伸拡大させ、次に上記加温度以下の温度にて冷却する。得られた物品は常温では収縮、伸長することなく、加熱することにより収縮もしくは拡大しうる。さらに架橋されており、耐熱性、電気的特性にすぐれ、柔軟性、弾性を有するものである。以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれに限定されるべきものではない。

実施例 1

ブチルゴム(カナダ、ポリマーコーポレーション製ポリサーブチル400)100重量部とポリエチレン(日本ユニカーKK製、DFD2005)50重量部を約150℃の加熱で均一にロールで混合し、次いで冷却し、2-メチルアンスラキノ

★10分間でフィルム成形した(厚みは200μである)。光照射条件は、空気中で400Wの水銀ランプで20cmの距離から5分間照射した。照射フィルムはやや黄色味をおびたが、キシレンに浸漬しても照射物は完全に溶解せず不溶ゲルを造る。照射時間5, 10, 20, 30分と未照射の5種の試料の延伸は150℃の中に5分間放置し、50, 100, 150, 200%に各々約10秒で延伸し、すぐ常温へ冷却する。収縮は150℃の中に1分間放置すれば完全に回復する。

延伸特性とは、機械的に伸ばされた長さに対する、凍結された長さの百分率であり、収縮特性とは収縮後の長さに対する延伸前の長さの百分率である。

第1表に、延伸倍率と架橋時間とが延伸特性、収縮特性にどのような効果があるかを示したものであり、架橋が進むと収縮特性が向上している。

第 1 表

延伸(%) 特 性		照射時間 未 照 射	5 (分)	10	20	30
50 (%)	延伸特性	100 (%)	100	100	100	100
	収縮特性	92.6	99.4	100	100	100
100	延伸特性	100	100	100	100	100
	収縮特性	84.0	98.5	100	100	100
150	延伸特性	100	100	100	99.6	99.2
	収縮特性	63.3	98.5	99.9	100	100
200	延伸特性	100	100	99.3	98.2	96.4
	収縮特性	50.3	97.5	99.3	100	100

第1表では延伸特性を機械的引張に対するその凍結の割合で評価したが、更に、延伸の均一性と、⁴⁰引張強度で評価したのが各々、第2表、第3表の結果である。

第2表は、試料(前述したもので未延伸である)に5cmの長さを1cmずつに区切り、印をつけて

150℃中にて自由幅で200%一軸延伸を行ない、延伸後1cmに区切られていた各部分が架橋度の変化に対して均一な倍率で延伸されているかどうかを示したものである。

架橋が進むにつれて延伸倍率のバラツキが少なくなり、均一に延伸できることを示している。

第 2 表

部分 \ 照射時間	未 照 射	5 分	10 分	20 分	30 分
第 1 番目の部分	* 2.6 (倍)	2.9	3.2	3.0	3.1
第 2 "	3.8	3.4	2.8	3.2	3.0
第 3 "	2.4	2.7	3.3	2.9	3.0
第 4 "	4.1	3.1	2.6	3.1	2.9
第 5 "	2.8	2.8	3.0	2.8	3.1

* 延伸後の長さを延伸前の長さ (1 cm 単位) で割ったもの。

第 3 表には前述の試料の引張強度と増感剤の種類および光照射時間との関係を示した。この表より未架橋のものに比べて照射時間が長くなるにつれて引張強度が大きくなっており架橋が進んでいることを示している。

第 3 表

種類 \ 光照射時間 (分)	未 照 射	5 分	10 分	20 分	30 分
ベンゾフェノール	* 4 4.7 (kg/cm ²)	4 4.2	4 5.4	4 6.2	4 6.4
ベンズアルデヒド	4 4.6	4 4.6	4 5.3	4 7.8	4 7.6
2-メチルアンスラキノン	4 4.8	4 6.3	4 8.7	4 9.7	4 9.9

* 引張強度は J I S K-6781 による。

実施例 2

エチレン・プロピレン・ジエンモノマー共重合体 (三井石油化学 K K 製、E P T 2070) 100 重量部とポリエチレン (例 1 に同じ) 50 部とを例 1 と同じく混合し、次いで増感剤 (ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン、2-メチルアンスラキノン) を各々 1.0 部ずつ添加し、得られた混合物

を例 1 と同じ条件で 340 μ の厚みのフィルムに成形し、照射時間を変えて架橋させた。延伸も例 1 と同条件で 100% と 200% 延伸を行ないその資料について延伸と増感剤の種類と照射時間の変化が収縮率 (*) にどのように影響しているかを示したものが第 4 表である。

第 4 表

延伸 ¹	増 感 剤	照射時間				
		未 照 射	5 分	10分	20分	30分
100%	ベンズアルデヒド	78.4* (%)	62.4	54.5	52.8	51.6
	ベンゾフェノン	76.7	63.0	53.4	51.9	50.9
	2-メチルアンスラキノン	76.3	60.3	53.2	50.8	50.4
200%	ベンズアルデヒド	72.4	41.3	38.4	35.3	34.8
	ベンゾフェノン ¹	73.5	40.8	37.8	35.4	34.5
	2-メチルアンスラキノン	72.8	38.4	36.9	34.8	34.1

*収縮率は、収縮前の長さに対する収縮後の長さの百分率である。

第5表は前述した延伸前の試料の最大延伸位率 ☆伸速度；300mm/分）。
と増感剤の種類との関係を示したものである（延☆

第 5 表

増 感 剤	照射時間				
	未 照 射	5 分	10分	20分	30分
ベンズアルデヒド	11.8 (倍)	10.4	8.4	7.6	7.2
ベンゾフェノン	12.1	10.7	8.6	7.4	6.9
2-メチルアンスラキノン	12.2	9.0	7.5	6.3	6.2

照射時間が進むにつれて最大延伸倍率は減少するが、照射時間が20分すぎるとほぼ一定となっており、この増感剤の添加量に対して架橋度が飽和していると考えられる。

その飽和段階での最大延伸倍率が7倍位になっている。

実施例 3

クロロブレン（昭和ネオブレンKK製、ネオブレンGRT）100重量部とポリ塩化ビニル（鉄40

興社製、リユーロン800B）60重量部を例1、2と同じく混合し、増感剤（ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン、2-メチルアンスラキノン）を各々1.0部ずつ添加し、得られた混合物を150℃で、10分間で、フィルム形成し得られた520μのフィルムを例1と同じ条件で20分間光照射し架橋させた。三つの増感剤に対する延伸、収縮の特性の関係が第6表である。

第 6 表

延伸	増感剤 特性	ベンズアルデヒド	ベンゾフェノン	2-メチルアンスラキノン
50%	延伸特性	100	100	100
	収縮特性	99.3	99.2	100
100%	延伸特性	100	99.5	97.3
	収縮特性	98.9	99.4	100
150%	延伸特性	98.7	98.2	96.5
	収縮特性	97.4	98.7	100
200%	延伸特性	96.5	95.4	95.1
	収縮特性	95.3	97.4	100

20

㊦特許請求の範囲

回復特性を改良する方法。

1 有機エラストマー100部に融点もしくはガラス転移点が50～200℃の直鎖状ポリマー1～100部を添加してなる基材に、さらにその基材100部に光架橋増感剤0.01～20部さらに必要であれば光活性架橋剤1～50部を付与し、光照射することよりなる弾力性を有する物品の熱

㊦引用文献

特 公 昭33-6783
特 公 昭42-10739

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)[Publication Country] Japan Patent Office (JP)

Patent gazette

(11)[publication number] Showa 48-26941

(51)Int.Cl.

C08d 9/08

C08c 9/14

B29d 7/24

C08f 37/18

C08k 1/20

C08j 1/02

(52) A Japanese classification

25(1)B32

25(1)B221

25(1)C111.82

25(5)K4

25(1)A29

25(5)B34

(44)[Registration Date] Public notice Showa 48 (1973) August 17

[NUMBER OF INVENTIONS] 1

[NUMBER OF PAGES] 6

(54) Method to improve the heat recovery property of goods having springiness

(21)[Application Number] Showa 44-9149

(22)[Application Date] Showa 44 (1969) February 6

(72)[INVENTOR]

Tohru Gomi

(72)[INVENTOR]

Sajiro Maeda

(72)[INVENTOR]

Ichiro Ichiji

(72)[INVENTOR]

Satoru Kubo

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

Japanese flux electricity industrial K.K.

(74)[REPRESENTATIVES]

[Patent Attorney]

Semata Adachi

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

This invention provides

an optical cross-linking sensitizer, and if further necessary, an optical active crosslinker, to the base material which adds a linear polymer whose melting point or a glass transition point to an organic elastomer is 50-200 degrees-Celsius, and by irradiating a light to this, it has a heat recovery property, it is further related with the manufacturing method of these goods.

Conventionally, the tube which can be contracted or enlarged by heating was built mainly from the thermoplastic polymer, for example, an electron-beam cross-linked polyethylene, the hard PVC, etc.

However, it is a notch to these (a heat-resisting property, electrical property).

Also further (springiness, flexibility), it is a notch, the coating to the goods which have corrugated part, corner, etc. is difficult, or it is hard to carry out full contact.

Appearance of the goods which consist of a base material which has springiness and extensibility, and have a heat recovery property, for example, a tube-like object etc., was desired.

In order to have heating shrinkage characteristics generally, it is a requisite that drawing and its freezing can be performed.

However, in the case of the elastomer which has suitable springiness and a flexibility, it can draw from the inherent property.

However, stopping the elongation, in other words freezing of drawing, cannot be done at normal temperature, and it will not be possible if it is not temperature 50-100 degrees-Celsius lower than normal temperature.

This is showing that heating shrinkage characteristics cannot be maintained in normal temperature.

So, in order to apply this organic elastomer to the goods which have heating shrinkage characteristics or enlargement property, an innovative means must be provided.

Every means or method was examined.

Consequently, the method of improving the heat recoverability property of goods of having the springiness of this invention discovered useful and novel means.

If this invention is further described in detail, the organic elastomer is a synthetic rubber.

As diene -based, they are polybutadiene and butadiene * styrene copolymer, butadiene * acrylonitrile copolymer, a polyisoprene, and a chloroprene.

As polysulfide -based, it is the polyalkylene * sulphide.

As olefin -based, they are isobutylene polymer, isobutyl * ether polymer, isobutylene-isoprene rubber, ethylene * propylene copolymer, ethylene * propylene-diene monomer copolymer, and a chlorosulfonated polyethylene.

As fluorine-containing compound -based, they are tri fluoro * chloroethylene-vinylidene * fluoride copolymer, vinylidene * fluoride-hexafluoro propylene copolymer, and dihydro * perfluoro * alkyl acrylate polymer.

As urethane -based, they are a polyester * isocyanate condensate and a polyether * isocyanate condensate.

As vinyl -based, vinyl chloride polymer, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, 1 type, or 2 or more types, such as acrylate polymer and a natural rubber, with respect to 100 weight-parts (called the lower section), the thermoplastic linear polymer whose melting point or a glass transition point is 50-200 degrees-Celsius, for example, polyethylene, it is 0.01 to 20 parts of optical cross-linking sensitizers in 100 parts of mixtures added

100 parts or less 1 type, or 2 or more types of a polypropylene, a polybutene, a polystyrene, a polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polymethyl methacrylate, a PVC, polyvinylidene chloride, etc., if further necessary, 1 to 50 parts of optical active crosslinkers will be provided, the heat recoverability physical property of the goods which irradiate a forming crepuscular rays to a tape, a sheet, a film, a sleeve, and a pipe and other shapes, and have springiness is improved.

Since the characteristics of the optical cross-linking implemented in this invention can separate the formation process and cross-linking process to goods, they are that sufficient cross-linking's being implemented and a forming defective are further reproducible and that a bridge can be cross-linked in most polymers, that an irradiation installation and a safety equipment are further simple, etc.

The fault which the other cross-linking method has can be removed.

For example, in the heat crosslinking using the chemical crosslinker currently generally performed conventionally, since a cross-linking is simultaneously performed by the formation process, a degree of cross linking cannot be raised and there is a fault that easy then sufficient degree of cross linking is not obtained in a formation process. Moreover, in the radiation induced cross linking by the electron beam and the gamma ray, separation can do a formation process and a cross-linking process.

However, the polymer which can cross-link a bridge had a fault, like immense expense starts being limited, an irradiation installation, and a safety equipment.

Receive 100 parts of organic elastomers in this invention, making thermoplastic linear polymers be 100 parts or less, preferably 5 to 60 parts, with 100 parts or more, it is because the springiness, stretchability characteristics, which an organic elastomer has, are spoiled.

Moreover, freezing of the drawing in normal temperature cannot be performed in addition of 5 parts or less.

Moreover, that the melting point or the glass transition point of a thermoplastic linear polymer which is used is 50 degrees-Celsius-200 degrees-Celsius, if it is 50 or less degrees-Celsius, it cannot freeze at normal temperature, moreover, if it is 200 or more degrees-Celsius, it is because an organic elastomer may deteriorate at the time of mixing with an organic elastomer.

An active ray of light is received with an optical cross-linking sensitizer, an excitation energy is transduced to an optical active crosslinker from a thing with the effect which draws out the active hydrogen in a polymer, or an excited state.

It mainly uses a carbonyl compound etc.

For example, aromatic carbonyl compounds, such as benzophenone, chloro benzophenone, 2-methyl anthraquinone, an anthrone, and benzoin, the compound

which has the halogen atom of photosensitization property, for example, monochloroacetic acid, carbon tetrachloride, etc., in addition, there are aromatic aldehydes, such as an aromatic acid, acid amide, acid ester, its derivative and benzaldehyde, and chloro benzaldehyde, etc.

The additional amount is 0.01 to 20 parts to 100 parts of mixtures, preferably it is 0.1 to 5 parts.

While putting cross-linking velocity with 0.01 parts or less under a low since the recombination between sensitizers takes place, and in order to reduce permeation of an active ray of light when a bridge is hard to cross-link and a sensitizer itself being expensive in 20 parts or more and an active ray of light are received, it is for reducing many properties of the high molecular compound after a cross-linking.

Moreover, the optical active crosslinker of the effect mechanism is indefinite.

However, an active ray of light or the excitation energy from a sensitizer is received, it activates, a polymer is led to a cross-linking, and cross-linking efficiency increases by addition of this crosslinker, cross-linking velocity is brought forward.

There are polyethyleneglycol dimethacrylates, such as N,N'-methylene bis acrylamide, an ethylene-glycol dimethacrylate, and a triethyleneglycol dimethacrylate, as this example.

Preferably 1 to 50 parts of the additional amount are 5 to 10 parts to 100 parts of mixtures.

In 1 part or less, the addition effect is not confirmed, and in 50 parts or more, a crosslinking density is too high, a flexibility and a toughness are lost, and it is not desirable.

As a method of providing these optical cross-linking sensitizers and an optical active crosslinker, there are a method of mixing these material for a mixture during mixing in a hot calender roll, a method of immersing a molding, the shape of for example, a sheet, and a pipe-like thing in a suitable solvent in these material solutions in which it was made to dissolve, etc.

It is effective if the ray of light of a visible region is discharged as a source of photoirradiation, since 150-600 microns(s), such as a xenon lamp, low voltage and a high tension or an extra high pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, and sunrays, are far-ultraviolet.

How to impart the heat recoverability property of goods of having the more concrete springiness of this invention is described below.

1 to 50 parts of optical active crosslinkers are mixed as required to 100 parts of organic elastomers 100 parts or less of thermoplastic linear polymers, and 0.01 to 20 parts of optical cross-linking sensitizers, photoirradiation after forming into a tape, a film, a

sheet, a sleeve, and a pipe and other shapes (irradiation time changes with the kinds and irradiation distance of the use elastomer, a polymer sensitizer, a crosslinker (') kind and an additional amount, and a light source. however, it is several dozen minutes from several minutes) is carried out.

After that, it heats to the temperature beyond melting point of a thermoplastic linear polymer, or a transition point, drawing enlargement is carried out.

Next, it cools at the temperature below the degree of said heating.

The obtained goods can be contracted or enlarged by heating at normal temperature, without contracting and elongating.

The bridge is further cross-linked, strip off to a heat-resisting property and an electrical property, it has a flexibility and elasticity.

Hereafter, the Example of this invention is described.

However, this invention should not be limited to this.

[Example 1]

Isobutylene-isoprene rubber (Canada polymer corporation poly serve tyl 400) 100 weight-parts and polyethylene (product made from Japanese Yunika-KK, DFD 2005) 50 weight-parts are uniformly mixed with a roll by heating of about 150 degrees-Celsius, subsequently, it cools, 1.0 parts of 2-methyl anthraquinone are added, film forming of the obtained mixture was carried out in 150 degrees-Celsius and 10 minutes (thickness is 200 micron(s)).

Photoirradiation conditions were irradiated for 5 minutes from 200-cm distance by the mercury lamp of 400W in air. The irradiation film was a little yellow.

However, even if it immerses to a xylene, an irradiation thing does not dissolve completely but builds an insoluble gel.

Drawing of the irradiation time 5 and 10, 20 or 30 minutes, and five sorts of unirradiated samples is left for 5 minutes in 150 degrees-Celsius, it draws in about 10 seconds respectively to 50,100,150,200%, it cools to normal temperature immediately.

Contraction will be completely recovered, if it is left for 1 minute in 150 degrees-Celsius.

The drawing property is the percentage of the frozen length with respect to the length lengthened mechanically.

A contraction property is the percentage of the length before the drawing with respect to the length after contraction.

It showed what kind of effect a draw ratio and cross-linking time are shown in Table 1, and shows in the drawing property and a contraction property.

If a cross-linking progresses, the contraction property will improve.

[Table 1]

Drawing (%)	Property	Radiation time		Drawing property		
		Non-radiation	5 (min)	10	20	30
50 (%)	Drawing property	100 (%)	100	100	100	100
	Contraction property	92.6	99.4	100	100	100
100	Drawing property	100	100	100	100	100
	Contraction property	84.0	98.5	100	100	100
150	Drawing property	100	100	100	99.6	99.2
	Contraction property	63.3	98.5	99.9	100	100
200	Drawing property	100	100	99.3	98.2	96.4
	Contraction property	50.3	97.5	99.3	100	100

Top row (left to right): Drawing (%), Property, Radiation time, Non-radiation, 5 minutes
 Column (top to bottom): Drawing property, Contraction property, Drawing property, Contraction property, Drawing property, Contraction property, Drawing property, Contraction property

In Table 1, the degree of the freezing with respect to a mechanical tension evaluated the drawing property.

However, it is the result of table 2 and Table 3 which the tensile strength evaluated the uniformity of drawing respectively further.

Table 2 divided length of 5 cm into the sample (it is what was mentioned above and is non-expanded) at every 1 cm, put the mark, performed the uniaxial stretching 200% by free width in 150 degrees-Celsius, and showed whether it would draw each part divided into 1 cm after drawing for the uniform multiplying factor to change of a degree of cross linking.

The variation in a draw ratio decreases as a cross-linking progresses, it is showing that it can draw uniformly.

[Table 2]

部分 \ 照射時間	未照射	5分	10分	20分	30分
第 1 番目の部分	4.26 (倍)	2.9	2.2	2.0	2.1
第 2 " "	3.8	3.4	2.8	3.2	3.0
第 3 " "	2.4	2.7	3.3	2.9	3.0
第 4 " "	4.1	3.1	2.6	3.1	2.9
第 5 " "	2.8	2.8	3.0	2.8	3.1

Row (left to right): part, radiation time, non-radiation time, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes

Left Column (top to bottom): first part, second part, third part, fourth part, fifth part

Second Column: times

*What was broken by length (1-cm unit) before drawing the length after drawing

In Table 3, the relationship between the tensile strength of the above-mentioned sample, the kind of sensitizer, and photoirradiation time was shown.

It is showing that the tensile strength is becoming bigger and the cross-linking is progressing as irradiation time gets long compared with a thing more nearly unbridged than this table.

[Table 3]

種類 \ 照射時間 (分)	未照射	5分	10分	20分	30分
ベンゾフェノン	4.47 (kg/cm ²)	4.2	4.6.4	4.6.2	4.6.4
ベンズアルデヒド	4.4.6	4.4.6	4.5.3	4.7.8	4.7.6
2-メチルアントラキノン	4.4.8	4.6.3	4.8.7	4.9.7	4.9.9

Row (left to right): What was broken by length (1-cm unit) before drawing the length after drawing, Kind, photoirradiation time (minutes), non-radiation, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes

Column (top to bottom): benzo phenol, benzaldehyde, 2-methyl anthraquinone

* A tensile strength is based on JIS K-6781.

[Example 2]

100 weight-parts of ethylene * propylene * diene monomer copolymers (product made from Mitsui Petrochemical KK, EPT2070) and 50 parts (same as Example 1) of polyethylene are mixed as well as Example 1, subsequently, it adds 1.0 parts

(benzaldehyde, benzophenone, 2-methyl anthraquinone) of sensitizers at a time respectively, the obtained mixture is formed into the film of the thickness of 340 micron(s) on the same conditions as Example 1, irradiation time was changed and was made to cross-link a bridge.

It is Table 1 which showed how drawing would also perform drawing 200% with 100 % on Example 1 and these conditions, and drawing, the kind of sensitizer, and change of irradiation time would influence the coefficient of contraction (*) about the data.

[Table 4]

延伸 [*]	感光剤	照射時間	未照射	5分	10分	20分	30分
100%	ベンズアルデヒド	78.4*(%)	52.4	54.5	52.8	51.6	
	ベンゾフェノン	76.7	63.0	63.4	51.9	50.9	
	2-メチルアントラキノン	76.3	60.3	53.2	50.8	50.4	
200%	ベンズアルデヒド	72.4	41.3	38.4	35.3	34.8	
	ベンゾフェノン [†]	73.5	40.8	37.8	35.4	34.8	
	2-メチルアントラキノン	72.8	38.4	36.9	34.8	34.1	

Row (left to right): drawing, sensitizer, radiation time, non radiation, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes

Column (top to bottom): benzaldehyde, benzophenone, 2-methyl anthraquinone, benzaldehyde, benzophenone, 2-methyl anthraquinone

* A coefficient of contraction is a percentage of the length after the contraction with respect to the length before contraction.

At least maximum drawing of the sample before the drawing which Table 5 mentioned above shows the relationship between a rate and the kind of sensitizer (drawing velocity);.

300 mm/min.

[Table 5]

増感剤 \ 照射時間	未照射	5 分	10分	20分	30分
ベンズアルデヒド	1 1.6 (倍)	1 0.4	8.4	2.6	7.2
ベンゾフェノン	1 2.1	1 0.7	8.6	7.4	6.9
2-メチルアントラキノン	1 2.2	9.0	7.5	6.3	6.2

Row (left to right): sensitizer, radiation time, non-radiation time, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes

Left column (top to bottom): benzaldehyde, benzophenone, 2-methyl anthraquinone

Second column (top to bottom): (times)

it comes out as irradiation time progresses, and the maximum draw ratio reduces.

However, radiation time passes 20 minutes and is mostly fixed, it is thought that the degree of cross linking is saturated to the additional amount of this sensitizer.

The maximum draw ratio in the saturated phase increases about 7 times.

100 weight-parts (product made from Showa neoprene KK, neoprene GRT) of Example 3 chloroprenes and 60 weight-parts (product made from Tekko Co. and Lew Ron 800B) of PVCs are mixed as well as Examples 1 and 2, it adds 1.0 parts (benzaldehyde, benzophenone, 2-methyl anthraquinone) of sensitizers at a time respectively, the Mitsuteru Hazama putting cross-linking of the film of 520 micron(s) by which film formation might be carried out in 150 degrees-Celsius and 10 minutes in the obtained mixture was carried out on the same conditions as Example 1 for 20 minutes. The relationship of the property of the drawing with respect to three sensitizers and contraction is Table 6.

[Table 6]

延伸	増感剤 特性	ベンズアルデヒド	ベンゾフェノン	2-メチルアントラキノン
50%	延伸特性	100	100	100
	収縮特性	99.3	99.2	100
100%	延伸特性	100	99.5	97.2
	収縮特性	98.9	99.4	100
150%	延伸特性	98.7	98.2	96.5
	収縮特性	97.4	98.7	100
200%	延伸特性	96.5	96.4	95.1
	収縮特性	95.3	97.4	100

Row (left to right): drawing, property, sensitizer, benzaldehyde, benzophenone,

2-methyl anthraquinone

Column (top to bottom): drawing property, contraction property, drawing property, contraction property, drawing property, contraction property, drawing property, contraction property

(57)[CLAIMS]

1 to the base material which adds 1 to 100 parts of linear polymers whose melting point or glass transition point is 50-200 degree-Celsius To 100 parts of organic elastomers, furthermore 0.01 to 20 parts of optical cross-linking sensitizers in 100 parts of the base material, furthermore, if necessary, 1 to 50 parts of optical active crosslinkers will be provided, how to improve the heat recovery property of goods of having the springiness which consists of carrying out photoirradiation.

(56)[reference]

Patent Publication Showa 33-6783

Patent Publication Showa 42-10739

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.